Ueber das Maclurin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Max Rothauer

aus Klagenfurt.

Tübingen, 1876.

Druck von Heinrich Laupp.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **R. Fittig**

zugeeignet von

seinem dankbaren Schüler

Max Rothauer.

Die im Gelbholze vorkommenden krystallinischen Körper: Morin und Maclurin sind wiederholt eingehenden Untersuchungen unterzogen worden, und es schien nach den lezten Arbeiten von Hlasiwetz kein Zweifel mehr über die Formel und Constitution dieser Körper möglich zu sein.

Herr Dr. Benedikt, unter dessen freundlicher Anleitung und gütiger Beihilfe ich vorliegende Untersuchung ausgeführt habe, benöthigte zur Darstellung von Phloroglucin einer grösseren Menge Maclurins, und veranlasste mich, nachdem ich eine grössere Quantität dieses Körpers dargestellt hatte, dessen Eigenschaften nochmals eingehend zu studieren, da durch eine Arbeit Jul. Löwe's »über Morin, Maclurin und Moringerbsäure« [1]) viele der früher gefundenen Daten in Frage gestellt wurden. Insbesondere übersieht Löwe die von Hlasiwetz gemachten Angaben beinahe vollständig; er gelangt ausschliesslich mit Hilfe der Elementaranalyse zu ganz neuen Anschauungen.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chem. XIV. 117.

Bevor ich nun versuchen werde, die von Löwe gegebenen Daten theils zu widerlegen, theils aber zu Gunsten meiner Anschauung zu deuten, will ich einige Worte über die Bereitung des Maclurins vorausschicken.

Gewinnung von Maclurin und Phloroglucin.

Ich habe mich durch einen Versuch überzeugt, dass man aus einem Zentner gutem Gelbholzes selbst bei grosser Sorgfalt wol kaum ein Kilo Maclurin und etwa 200 Gramm Morin gewinnen kann, welche Ausbeute zu dem bei der 3 bis 4maligen Auskochung des Farbholzes, und der nachherigen Concentrirung der Laugen angewandten Brennmateriale in gar keinem Verhältnisse steht.

Durch die Güte einer hiesigen Extractfabrik gelang es mir 1½ Zentner der Rückstände zu bekommen, welche bei der Extractfabrication sich als nahezu werthloser Schlamm abscheiden, und beinahe ausschliesslich aus einem Gemenge von Morin, Maclurin und deren Kalkverbindungen bestehen.

In der mir übersandten Partie fand sich vorzugsweise Maclurin. — Seine Reinigung gelang leicht auf die Weise, dass der Schlamm mit verdünnter HCl angerührt, abgepresst und wiederholt

aus Wasser umkrystallisirt wurde. — Es konnten auf diese Weise ca. 10 K° noch tief gelb gefärbten Maclurins erhalten werden.

Hier ist es wol am Orte, noch einige Andeutungen über Phloroglucin-Gewinnung zu geben. — Die von Hlasiwetz gemachte Angabe[1]): Kino liefere beim Verschmelzen mit Aetzkali 9½% Phloroglucin, liesse dieses Harz als das beste Material zur Phloroglucingewinnung erscheinen. — Die Kinosorten des Handels sind aber, wie bekannt, verschiedenen Ursprunges, und alle von Benedikt untersuchten Sorten lieferten nur sehr geringe Mengen Phloroglucins neben viel Protocatechusäure.

Ebensowenig eignet sich das Phloretin zur Gewinnung von Phloroglucin. Es zerfällt zwar beim Verschmelzen mit Aetzkali glatt in Phloroglucin und Phloretinsäure, ist aber in Folge des hohen Preises des Phloridzins, seiner Muttersubstanz, zu kostspielig.

Hingegen kommt 1 K° Phloroglucin, wie es durch Verschmelzen mit Aetzkali aus Maclurin dargestellt wird, auf ca. 60 Mark zu stehen. Die Ausbeute beträgt ca. 20%.

Die Entfärbung und vollständige Reinigung des Maclurins wurde ganz nach der von Hlasiwetz vorgeschriebenen Methode[2]) durch die Erzeugung eines Schwefelbleiniederschlages in heissen Lösungen

1) An. Chem. Pharm. 134. 122.
2) Journ. f. pract Chem. Bd. 90. 445.

vorgenommen. Die filtrirten weingelben Flüssigkeiten liessen beim Erkalten schöne Nädelchen von Maclurin auskrystallisiren, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure genau die von Löwe angegebene procentische Zusamensetzung zeigten.

Substanz 0,3155 gm.

$CO^2 = 0{,}6415$ gm.	% C. 55,46	C = 55,65
$H^2O = 0{,}1227$ „	„ H. 4,32	H = 4,11
	„ O. 40,22	O = 40,24
		nach Löwe.

Die Gewinnungs- und Reinigungsmethode, wie sie Löwe angibt, ist nur bei sehr kleinen Mengen anwendbar, und scheint mir keine grossen Vorzüge vor dem von mir befolgten Hlasiwetz'schen Verfahren zu haben. — Wie später gezeigt wird, lassen sich jedoch die Zahlen Löwe's und Hlasiwetz' sehr genau auf einander beziehen, und in dieser Hinsicht ist es von Wichtigkeit, dass diese Uebereinstimmung der analytischen Daten bei verschieden gereinigten Producten stattfindet.

Unklar in Löwe's Angaben erscheint mir nur der Passus: »der nach der Darstellung restirende braune amorphe Rückstand« (welcher Maclurin und Moringerbsäure enthält) »ward darauf in einer grösseren Menge destillirten kalten Wassers verflüssigt, und in diese Lösung unter Bewegung so lange reines festes Kochsalz eingetragen, bis sie damit gesättigt war und keine amorphe Ausscheidung mehr

stattfand.« — Mir ist es nie gelungen, irgendwie grössere Mengen Maclurins in kaltem Wasser zu lösen, da dessen Gewinnung und Reinigung ja gerade auf seiner Schwerlöslichkeit basirt. — Nach mehreren, von mir gemachten Bestimmungen, bedarf 1 Thl. Maclurin 190 Thl. Wasser von 14° C. zur Lösung.

Bei 14° C gesättigte Maclurinlösung . . . 5,629 gm.
Unter der Pumpe über H^2SO^4 getrocknet;
der Rückstand betrug 0,0295 gm.

1 Thl. Maclurin bedarf 190,^{8} Thl. Wasser vom 14° C zur Lösung.

Ich glaubte den sehr genauen Elementaranalysen Hlasiwetz's und Löwe's keine neuen hinzufügen zu müssen, da die Zahlen dieser beiden Forscher genau mit einander übereinstimmen, wenn man bedenkt, dass der Eine seine Proben bei 130°, der Andere hingegen nur bei 100° trocknete.

Hingegen prüfte ich die Reinheit meines Maclurins noch im Sinne Löwe's dadurch, dass ich eine gesättigte Maclurinlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung vermischte. — Die Flüssigkeit blieb ganz klar, und gab weder einen amorphen Niederschlag, noch eine Ausscheidung brauner, schillernder Häute.

Schliesst man sich der von Hlasiwetz gegegeben empirischen Formel $C^{13}H^{10}O^6$ an, so muss man das bei 100° getrocknete Product, als ein Hydrat des Maclurins mit einem Molecül Wasser be-

trachten. Dem entspricht ein Wassergehalt von: 6,43%. Löwe findet im Mittel 6,00%. Nachdem ich die Substanz 6 Stunden lang bei 130° getrocknet hatte, wurde das Gewicht constant. Der Wasserverlust betrug:

1) Substanz 0,4825 gm.	H^2O=0,0305 gm.	H^2O% 6,32
2) „ 0,398 „	„ =0,0253 „	„ 6,35
		gefunden

Um mich davon zu überzeugen, dass die bei 130° getrocknete Substanz noch unverändert sei, wurden 20 gm. bei 100° getrockneten Maclurins durch mehrere Stunden auf 140° erhizt, und hierauf aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt.

Auf diese Weise konnte fast die ganze Menge des zum Versuche angewandten Maclurinhydrates in seiner characteristischen Krystallform wiedergewonnen werden.

Erst bei 150—60° C beginnt eine Bräunung und Zersetzung des Maclurins.

Analysen des Maclurins:

Wagner[1])		Löwe[2])		
(im Mittel)	Mittel aus 10 gut stimm. Analysen	meine Analyse	berechnet für	berechnet für
C 55,17	C 55,65	C 55,46	$C^{13}H^{10}O^6 + H^2O$	$C^{15}H^{12}O^8$
H 4,41	H 4,11	H 4,32	C = 55,712	C = 56,25
			H = 4,278	H = 3,75
			O = 40,000	O = 40,00

1) Gmelin 7. 898.
2) Zeitschrift f. Analyt. Chem. XIV. 117.

Es stimmen mithin auch Löwe's Analysen weit besser mit der Formel
$C^{13}H^{10}O^6 + H^2O$ als mit:
$C^{15}H^{12}O^8$ überein.

Maclurin bei 130° getrocknet:

	Hlasiwetz[1])		Löwe			
	I.	II.	I.	II.	$C^{13}H^{10}O^6$	$C^{15}H^{10}O^7$
C =	59,54	59,36	59,41	58,80	59,54	59,60
H =	3,81	4,13	3,36	3,20	3,81	3,31
O =	—	—	—	—	36,65	37,09
					berechnet.	

Auch für das bei 130° getrocknete Maclurin lässt sich mithin in Löwe's Zahlen kein Gegenbeweis finden.

Destillation des Maclurins.

Es lässt sich der bisherigen Formel des Maclurins durch die von Löwe gegebenen sehr exacten analytischen Daten der Boden nicht entziehen. — Dieser Forscher wird zur Aufstellung einer anderen Formel nur durch die von ihm ausgesprochene Hypothese geleitet, dass alle, bei der trockenen Destillation Brenzcatechin liefernden »Gerbsäuren« vom

1) Bericht d. Wiener Akad. Bd. 48. II, 13.

Kohlenstoffkerne C^{15} deriviren, er bemerkt daher gleich im Anfange seiner Abhandlung: »die zuerst von Wagner gemachte, und später von Eisfeld bestätigte Beobachtung der Bildung von Brenzcatechin bei der trockenen Destillation der Moringerbsäure und des Morins, muss hingegen als feststehende Thatsache aufgenommen werden, und kann durch meine eigenen Prüfungen nur Unterstützung und Bestätigung finden.«

Da Benedikt kürzlich gezeigt hat[1]), dass diese Angabe in Betreff des Morins unrichtig ist, dass dies bei der trockenen Destillation nämlich nicht Brenzcatechin, sondern das isomere Resorcin, neben geringen Mengen eines neuen Körpers (Paramorin) liefert, hielt ich es nicht für überflüssig auch die Destillationsproducte des Maclurins nochmals zu untersuchen.

Berücksichtigt man, dass das Maclurin unter Umständen in Protocatechusäure und Phloroglucin gespalten werden kann, so ist die Bildung des Brenzcatechins bei der Destillation offenbar der Gegenwart des Protocatechusäurerestes zuzuschreiben, wogegen der Phloroglucinrest möglicherweise hätte Resorcin liefern können, vorausgesetzt, dass er im Maclurin und Morin in gleicher Weise gebunden sei.

Jedesfalls schien es mir nicht überflüssig, auch

---

1) Berliner Ber. VIII. 605.

das Verhalten reinen Phloroglucins bei der trockenen Destillation zu studieren.

Ich fand, entgegen der in die meisten Lehrbücher übergegangenen Angabe: Phloroglucin liesse sich fast unzersetzt sublimiren, dass das Phloroglucin sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt nahezu total zersetzt, und neben viel Kohle eine reichliche Gasentwicklung liefert.

Die beste Ausbeute bei der Destillation des Maclurins erhielt ich, wenn ich dasselbe mit der gleichen Menge feinen Quarzsandes gemischt, in kurzen, schief abgebogenen Röhren erhizte. — Auf diese Weise wurden 45 gm. Maclurin in Parthien von ca. 2 gm. verarbeitet.

Neben einer reichlichen Menge eines crystallinisch erstarrenden Destillates, blieb viel kohliger Rückstand in den Röhren zurück.

Um das vielleicht gebildete Resorcin neben Brenzcatechin nachzuweisen, versuchte ich zuerst, ob die Baeyer'sche Resorcin-Reaction bei Gegenwart von viel Brenzcatechin ausführbar sei. — Die Versuche, welche ich in dieser Richtung mit Gemengen der beiden Körper ausführte, gaben ungünstige Resultate, und ich griff daher zu der von Fittig und Mager[1]) angegebenen Trennungsweise mittelst Benzols.

---

1) Berl. Ber. VI. 363.

Ungefähr 10 gm. des am Wasserbade getrockneten Destillates, wurden in viel siedendem Benzol gelöst. — Als beim sehr langsamen Erkalten die Ausscheidung klarer Krystalle eben begann, wurde die Mutterlaugen abgegossen, und die ausgeschiedene Substanz mehrmals mit kaltem Benzol nachgewaschen.

Diese Krystalle hätten nun das gebildete Resorcin enthalten müssen. Sie zeigten aber weder den süssen Geschmack, noch das characteristische Verhalten desselben gegen salpeterige Säure und gegen ein Gemenge von Schwefelsäure und Phtalsäure, sondern erwiesen sich als reines Brenzcatechin. Der Schmelzpunkt wurde zu 102° C gefunden, Eisenchlorid erzeugte in wässriger Lösung den characteristischen pulvrigen, grünschwarzen Niederschlag.

Der Phloroglucin-Rest des Maclurins ist also bei der trockenen Destillation total zerstört worden.

Spaltung des Maclurins.

Bei Körpern von so hohem Molecülargewicht wie das Maclurin, reichen die durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen allein nicht zur Aufstellung einer empirischen Formel hin, da sich ja dieselben Procentzahlen näherungsweise auf viele Kohlenstoffkerne beziehen lassen. — Die oben zusammenge-

stellten analytischen Daten zeigen, dass die zahlreichen analytischen Belege sich nahezu ebensogut auf die Formel von Hlasiwetz mit dem Kohlenstoffkern C^{13}, als auf die von Löwe aufgestellte Formel mit dem Kerne C^{15} beziehen lassen.

Fast dieselben Zahlen würde ein aus 2 Molecülen Protocatechusäure und 1 Molecül Phloroglucin entstandene Körper $C^{20}H^{14}O^9 + 2\,H^2O$ verlangen:

C = 55,29	C = 55,65
H = 4,14	H = 4,11
O = 40,55	O = 40,24
berechnet	Löwe gef.

Diese Frage konnte am leichtesten mit Hilfe der Spaltungsprodukte entschieden werden.

Wäre die von Löwe angegebene Formel die richtige, so müsste neben den von Hlasiwetz unzweifelhaft nachgewiesenen Spaltungsproducten: dem Phloroglucin $C^6H^6O^3$ und der Protocatechusäure $C^7H^6O^4$ noch eine dritte aus 2 CAtomen bestehende Gruppe im Maclurin enthalten sein, welche etwa die Verbindung zwischen dem Phloroglucin- und Protocatechusäure-Reste bilden könnte. Da ausserdem das Verschmelzen mit Aetzkali in neuerer Zeit in vielen Fällen als zu tief greifende und zu energische Reaction bezeichnet wurde, sah ich mich nach einer anderen Spaltungsmethode um, und es gelang mir auch bald: Maclurin durch Säuren ebenso vollständig zu zersetzen wie durch schmelzende Alkalien.

Schon bei gewöhnlichem Drucke zersetzt sich Maclurin vollständig, wenn man es durch mehrere Tage mit nicht zu verdünnter HCl über Zinn kochen lässt. Man erhält nach dieser Zeit eine schön roth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Ausschütteln mit Aether leicht ein Gemenge von Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten werden kann, welche man durch Fällen mit Bleizuckerlösung von einander trennt.

Der Zusatz von Zinn hat den Zweck, eine Oxydation durch die zutretende Luft unmöglich zu machen. Auch scheint er die Bildung des schwerlöslichen Diphloroglucins zu verhindern, welches nach Hlasiwetz[1]) beim Erhitzen mit concentrirter Jod- oder Chlorwasserstoffsäure entsteht. Dem entsprechend konnte auch bei der Zerlegung des Maclurins mit concentrirter HCl, die bei 120° in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen wurde, nur Protocatechusäure mit Sicherheit nachgewiesen werden. Dabei hat sich eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen rothen Farbstoffes ausgeschieden.

Zersetzung mit Schwefelsäure:

Am besten gelingt die Zersetzung im zugeschmolzenen Rohre mit verdünnter H^2SO^4, wobei sich das Maclurin nahezu glatt, ohne Nebenproducte, spaltet.

---

1) Berichte der K. K. Akad. in Wien Bd. 52. II. 54.

Beim Oeffnen der Röhren bemerkte ich keinen Druck, es kann also auch kein in die Formel gehöriger Kohlenstoffrest in Form gasiger Producte weggegangen sein.

Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibende Rückstand wieder in Wasser aufgenommen und dann mit Bleizuckerlösung gefällt. Der die Protocatechusäure enthaltende Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleiniederschlages wurde die Lauge zur Krystallisation gebracht. Die rein weissen körnigen Krystalle gaben die grüne Eisenreaction der Protocatechusäure. — Um mich jedoch noch zu vergewissern, dass ich reine Protocatechusäure erhalten habe, machte ich eine Elementaranalyse, welche folgende Resultate ergab:

Substanz 0,274 gm.

CO^2 = 0,5455 gm.	C % 54,27	C % 54,54
H^2O = 0,1005 „	H „ 4,07	H „ 3,89
	O „ 41,65	O „ 41,57
	gefunden	berechnet.

Eine Wasserbestimmung hatte folgendes Resultat:

Substanz 0,381 gm.

H^2O = 0,0421 gm.	H^2O % 11,05	H^2O 10,46
	gefunden	berechnet.

In der vom Protocatechusäureblei abgelaufenen und entbleiten Flüssigkeit konnte das Phloroglucin

mit Hilfe der von Weselsky[1]) angegebenen Reaction, sowie nach dem Auskrystallisiren an dem süssen Geschmacke mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Die Wirkung concentrirter Schwefelsäure in der Wärme ist seiner Zeit von Hlasiwetz[2]) studirt worden. Er erhielt dabei einen amorphen, braunen Körper, der sich nicht mehr in Protocatechusäure und Phloroglucin spalten lässt. Weder diese Verbindung noch Wagner's[3]) Rufimorinsäure bildet sich beim Erhitzen des Maclurins mit verdünnter Schwefelsäure.

Diese Spaltung eines Phloroglucides mit Schwefelsäure veranlasste mich auch, eine kleine Quantität mir zu Gebote stehenden Phloretins in gleicher Weise zu behandeln. Der Erfolg war der nämliche; auch hier fand eine Spaltung in Phloretinsäure und Phloroglucin statt. — Das Phloridzin lässt sich mithin durch Schwefelsäure allein in Zucker, Phloretinsäure und Phloroglucin spalten, da es beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit etwas Schwefelsäure leicht in Phloretin und Zucker zerfällt.

Das von Hlasiwetz und Habermann kürzlich untersuchte Gentisin[4]) konnte hingegen mit ver-

1) Berl. Bericht XIII. 967.
2) Gmelin Bd. 7. 897.
3) Ebendaselbst.
4) An. f. Ch. u. Pharm. 175. 62.

dünnter Schwefelsäure bis auf 170° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen.

Maclurin mit Zink und Schwefelsäure.

Hlasiwetz[1]) beschreibt ferner die Zersetzung des Maclurins beim anhaltenden Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure. Er erhält dabei einerseits Phloroglucin, andererseits einen neuen Körper, das Macchromin, so genannt, weil er die Eigenschaft besitzt, sich an der Luft schnell zu bläuen und andere auffallende Farbenreactionen zu geben. Hlasiwetz spricht die Vermuthung aus, dass das Macrhromin die Formel $C^{14}H^{10}O^5$ habe und ein Derivat der Protocatechusäure sei. — Um dies zu bestätigen, stellte ich mir eine grössere Menge Machromins nach der Vorschrift Hlasiwetz's dar und verschmolz etwa 50 gm. desselben in Partien zu 5 gm. mit der dreifachen Menge Aetzkali bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung. Dann wurde die Schmelze rasch mit verdünnter Schwefelsäure abgesättigt. Sie löste sich darin klar auf. An Aether gab diese Lösung bedeutende Mengen einer krystallisirenden Substanz ab, die nach dem Abtreiben des Aethers schon nahezu farblos zurückblieb. Ein einmaliges Umkrystallisiren genügte, um sie rein weiss zu erhalten. — Ihre wässrige Lösung wurde

1) Journ. f. pract. Chem. 94. 74.

durch Eisenchloridlösung grün gefärbt. — Beim Trocknen auf 100° verlor sie 10,95 % Wasser, Substanz 0,502 gm.

H^2O = 0,055 H^2O % 10,95 gefunden,

für die Protocatechusäure berechnen sich 10,46 %.

Macchromin ist nicht unzersetzt destillirbar, sondern gibt beim Erhitzen Brenzcatechin, welches an seiner charakteristischen Eisenreaction und an seinem Schmelzpunkte: 102° erkannt wurde.

Lösungen von übermangansaurem Kali, Chromsäure und verdünnte Salpetersäure führen es vollständig in Kohlensäure und Oxalsäure über; es verhält sich gegen alle diese Reagentien ähnlich der Protocatechusäure selbst.

Constitution des Maclurins.

Die bis jetzt gegebenen Daten beweisen, wie mir scheint, zur Genüge, dass das Maclurin nur aus Protocatechusäure- und Phloroglucin-Resten zusammengesezt sei und dass ihm mithin entweder eine sich vom Kohlenstoffkerne C^{13} oder $C^{13} + n^7$ ableitende Formel beigelegt werden müsse.

Die von beiden Formeln verlangten Zahlen sind folgende:

$C^{13}H^{10}O^6 + H^2O$	$C^{20}H^{14}O^9 + 2H^2O$
C = 55,71	C = 55,29
H = 4,28	H = 4,14
O = 40,00	O = 40,55

wobei $C^{13}H^{10}O^6$ gleich ist: $C^7H^6O^4 + C^6H^6O^3 - H^2O$
und $C^{20}H^{14}O^9$ gleich ist: $2C^7H^6O^4 + C^6H^6O^3 - 2H^2O$.

Es stand nun noch in Frage, in welcher Weise sich Phloroglucin und Protocatechusäure aneinander gelagert hätten, wovon wieder der saure oder neutrale Character des Maclurins abhängig sein musste.

Es war da, wie mir schien, nur unter folgenden Formeln eine Wahl zu treffen:

1) $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \end{array} \right.$

$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ OH \\ OH \end{array} \right.$

$C^{13}H^{10}O^6$ (Formel von Hlasiwetz).

2) $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \end{array} \right.$

$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \end{array} \right.$

$C^{13}H^{10}O^6$

3) $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ O \end{array} \right.$

$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ O \end{array} \right.$

$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ OH \end{array} \right.$

$C^{20}H^{14}O^9$ etc. etc.

Hlasiwetz spricht dem Maclurin alle sau-

ren Eigenschaften ab[1]), weshalb er auch den für diese Substanz früher gebräuchlichen Namen „Morin-gerbsäure“ für unstatthaft erklärt. Hierdurch schliesst er sich der ersten Formel an.

Einige Vorversuche verschafften mir jedoch die Ueberzeugung, dass das Maclurin sehr wohl im Stande sei, kohlensaure Alkalien und Erdalkalien zu zersetzen, sowie auch Lacmus-Tinctur zu röthen. — Die directe Titrirung mit NaOH gelang mir nicht leicht, da der empfindliche Punkt nicht scharf hervortrat.

Auch konnte ich keine krystallinischen Salze durch Absättigen des Maclurins mit Carbonaten erhalten. Ich versuchte hierauf die Kohlensäure zu wägen, welche von einer bestimmten Menge Maclurins beim Kochen mit Na^2CO^3 entwickelt wird. — Ich machte aber dabei die Beobachtung, dass das sich vorerst bildende Natriumsalz beim weiteren Kochen unter reichlicher Kohlensäure-Entwicklung zersetzt wird, und dass sich dabei die Lösung tief braun färbt. — Nach dem Ansäuern mit HCl scheidet sich nicht mehr unzersetztes Maclurin, sondern eine beträchtliche Menge dunkelbrauner, schmieriger Zersetzungsproducte ab.

Mit dem besten Erfolge wandte ich zur Bestimmung der Acidität des Maclurins sein Verhalten

---

1) Ber. d. K. K. Acad. Wien 48. II. 13.

gegen $BaCO^3$ an. — Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt.

Eine genau gewogene Quantität Maclurin wurde in einem Kölbchen mit frisch gefälltem $BaCO^3$ durch längere Zeit gekocht. — Die entweichende Menge Kohlensäure wurde in einem Kali-Apparate aufgefangen und gewogen. Der Kolbeninhalt wurde vom überschüssigen $BaCO^3$ abfiltrirt und das gelöste Baryum durch Ausfällen mit verdünnter H^2SO^4 bestimmt.

Die auf diese Weise gefundenen Resultate sind folgende:

1) Subst. 2,834 gm.	CO^2 0,204	CO^2 % 7,20	ber. 7,85,
$BaSO^4$ 1,129 gm.	Ba 0,664	Ba % 23,42	„ 24,46.
2) Subst. 4,328 gm.	CO^2 0,3213	CO^2 % 7,43	ber. 7,85,
$BaSO^4$ 1,748	Ba 1,028	Ba % 23,75	„ 24,46.

Diese Zahlen kommen den für die Formel

$$C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}$$
$$C^6H^3\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$$

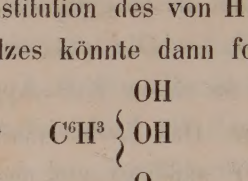
berechneten nahe.

Das Barytsalz: $C^{13}H^9BaO^6 + H^2O$ verlangt nämlich: 24,46 % Ba, dem entsprechen 7,85 % entbundener Kohlensäure. — (Diese Zahlen sind bezogen auf je 100 Theile angewandten Maclurinhydrates.)

Dieses Barytsalz ist im Wasser viel leichter löslich als das freie Maclurin. Aehnliches gilt für

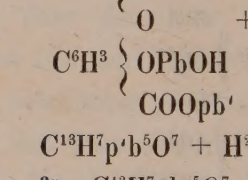
das Calciumsalz, welches sich nach den Angaben früherer Forscher im Gelbholze fertig gebildet vorfindet.

Die Constitution des von Hlasiwetz beschriebenen Bleisalzes könnte dann folgende sein:



was mit der Thatsache in Einklang stünde, dass sich die OH-Gruppen des Phloroglucins viel schwerer mit Blei absättigen als jene der Protocatechusäure.

Löwe's Bleisalz hingegen wäre dann:



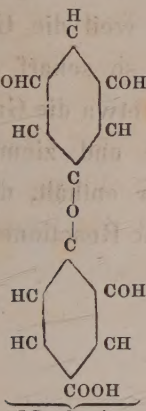
$$C^{13}H^{7}p'b^{5}O^{7} + H^{2}O.$$

Gefunden für $C^{13}H^{7}pb'^{5}O^{7} + H^{2}O$

C =	18,51	berechnet: 19,22
H =	1,06	1,16
O =	—	10,82
PbO =	68,74	68,80
Löwe		100.

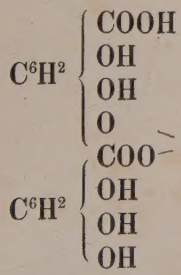
Zur vollständigen Uebersicht über die Verhältnisse des Maclurins sei noch eine ganz entwickelte

Constitutionsformel gegeben, die sich darauf stützt, dass dem Phloroglucin die Stellung 1, 3, 5 und der Protocatechusäure die Stellung 1, 3, 4 zukomme, wobei die COOH-Gruppe mit 1 bezeichnet ist. — Zweifelhaft bleibt nur, ob der Phloroglucin-Rest an Stelle 3 oder 4 sitzt.

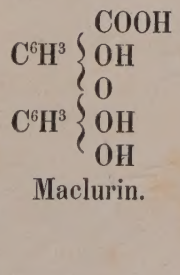


Maclurin.

Es lässt sich nun eine Aehnlichkeit dieser Formel mit der von Schiff[1]) für das Tannin gegebenen nicht verkennen:



Tannin.



Maclurin.

1) Ann. f. Chem. u. Pharm. 170. 43.

und es fragt sich nun, ob man das Maclurin, entsprechend der ursprünglichen Auffassung, nicht doch wieder als eine Gerbsäure bezeichnen könnte, insbesondere, da es Eisenchloridlösung grünt und mit Leimlösung, Eiweiss und Alkaloiden Fällungen gibt.

Diese Frage kann wohl bejaht werden, insbesondere auch deshalb, weil die Gruppe der Gerbsäuren ohnedies nicht so scharf charakterisirt und abgeschlossen ist, wie etwa die Gruppe der Kohlenhydrate oder Alkaloide und ziemlich verschiedenartig constituirte Körper enthält, die sich nur durch gewisse characteristische Reactionen einander nähern.